Zur Kenntnis des Anthrathiophens und Anthrapyridons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Hermann Berthold

aus

Speyer.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1914.

Dekan und Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

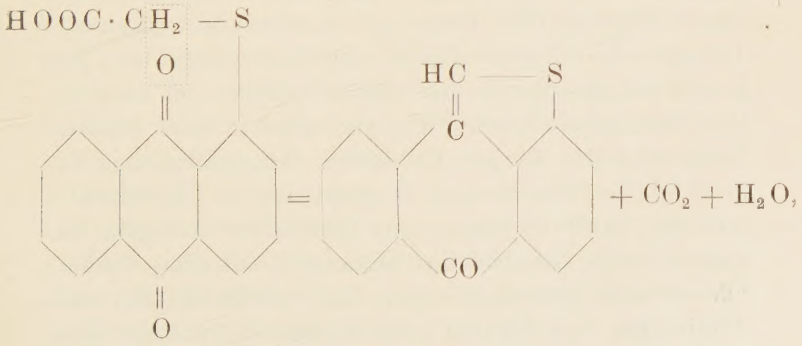
Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545322_0009

I. Theoretischer Teil.

In seiner Abhandlung über die Merkaptane des Anthrachinons (Liebigs Annalen der Chemie 393, 103) berichtet Gattermann über einen Ringschluß (Seite 123), welcher nach folgender Reaktionsfolge schließlich zum Anthrachinothiophen führt: Diazotiert man 1-Amino-Anthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure, so erhält man beim Versetzen mit Eis ein festes Diazosulfat. Verkocht man dieses in wässeriger Lösung mit Rhodankalium, so erhält man 1-Rhodan-Anthrachinon. Erhitzt man dieses mit alkoholischem Kali, so tritt eine Aufspaltung der Rhodangruppe ein, wobei sich das Kaliumsalz des Anthrachino-1-merkaptans bildet. Läßt man auf dieses in alkalischer Lösung Monochloressigsäure einwirken, so bildet sich die 1-Anthrachinonylthioglykolsäure; wird diese schließlich mit Essigsäureanhydrid im Bombenrohr erhitzt, so findet nach folgender Gleichung ein Ringschluß statt:



wobei 1-Anthrachinothiophen erhalten wird. Dieses Anthrachinothiophen bildet das Ausgangsmaterial für die im ersten Abschnitt des experimentellen Teiles beschriebenen Versuche.

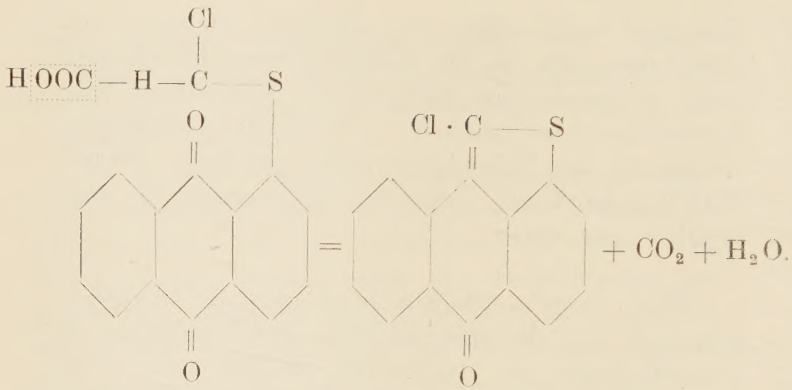
Da für meine Versuche größere Mengen des Thiophens erforderlich waren, so versuchte ich zunächst die Darstellungsmethode zu vereinfachen. Es ergab sich, daß man zur Herbeiführung des Ringschlusses die Reaktive gar nicht im Bombenrohr zu erhitzen braucht, sondern daß es genügt, wenn man sie in einem Kolben unter dem Überdruck einer mäßigen Quecksilbersäule erhitzt, wobei eine fast quantitative Ausbeute erzielt wurde. Bei meinen weiteren Versuchen ging ich aus von einem Monochlor- oder Monobromderivat des Anthrathiophens. Wie schon Tafel in seiner Dissertation (1911) kurz beschrieben hat, kann man durch Einwirkung von Brom auf Anthrathiophen leicht ein Monobromderivat gewinnen. Ich stellte nun weiterhin fest, daß auch mit Chlor in glatter Reaktion ein analoges Monochlorderivat erhalten wird und daß in diesen beiden Monohalogenderivaten die Halogenatome sehr locker gebunden sind, sodaß sie der verschiedensten Umsetzungen fähig sind. So gelang es zum Beispiel durch Einwirkung von Schwefelalkali ein Merkaptan zu gewinnen, dessen Alkalisalze intensiv rot gefärbt sind. Letztere reagieren wie die Alkalisalze aller Anthrachinomerkaptane außerordentlich leicht mit aliphatischen Halogenderivaten wie Halogenalkylen oder Chloressigsäure. So konnte auch hier der Methyl- und Äthyläther und desgleichen die entsprechende Thioglykolsäure in glatt verlaufender Reaktion dargestellt werden. Dagegen gelang es nicht wie bei den übrigen Merkaptanen der Anthrachinonreihe durch Oxydation das Disulfid zu erzeugen, an dessen Stelle vielmehr das Monosulfid erhalten wurde. Ob die gelbe Färbung, welche das freie Merkaptan auf Wolle gibt, vom Disulfid oder Monosulfid herrührt, ließ

sich nicht entscheiden. Das chlorierte Thiophen reagiert ferner glatt mit den Salzen aromatischer Merkaptane; so konnte zum Beispiel mit p-Thiokresol oder Anthrachino-β-merkaptan der p-Tolyl- oder β-Anthrachinonyläther des Thienylmerkaptans gewonnen werden. Mit Thiosalycylsäure wurde die o-Karbonsäure des Phenyläthers gewonnnen.

Wie mit Schwefelalkali so reagiert das Chlorthiophen auch mit alkoholischem Kali, wobei allerdings etwas schwieriger das Oxythiophen erhalten wird. Läßt man auf das chlorierte Thiophen Phenolalkali einwirken, so entsteht der Phenyläther des Oxythiophens. Versuche, aus Chlorthiophen und Ammoniak oder einer primären Base wie Anilin das Amido- oder Anilidothiophen zu gewinnen, blieben ohne Erfolg. Dagegen gelang es mit Dimethylamin das Dimethylamidothiophen zu gewinnen.

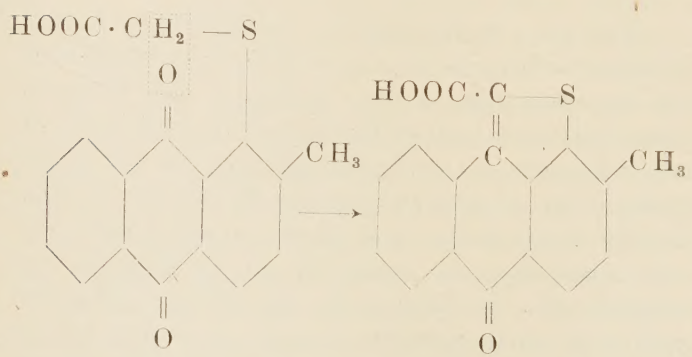
Analoge Versuche führte ich mit dem von Coulthard beschriebenen 2-Methyl-1-Anthrachinothiophen aus, wobei ebenfalls ein Monochlorderivat mit beweglichem Chloratom erhalten wurde.

Was nun die Konstitution des Monochlor-Anthrathiophens anbelangt, so war es äußerst wahrscheinlich, daß das Chloratom in die CH-Gruppe des Thiophenringes eingetreten war, wofür einerseits der leichte Eintritt und andrerseits die große Beweglichkeit des Chloratoms spricht. Um einen unzweideutigen Beweis für die Konstitution zu erbringen, habe ich die verschiedensten Versuche ausgeführt, von denen ich nur die folgenden hier andeuten will. So hätte z. B. das chlorierte Thiophen synthetisch erhalten werden können, wenn man auf das 1-Merkaptan Dichloressigsäure hätte einwirken lassen unter der Annahme, daß von den beiden Cl-Atomen der letzteren nur eines in Reaktion getreten wäre.



Versuche in dieser Richtung blieben jedoch ohne Erfolg.

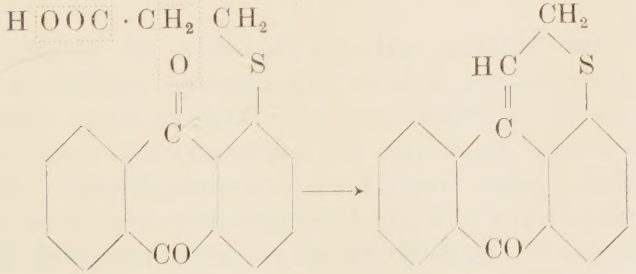
Die oben erwähnten Versuche über die Chlorierung des 2-Methylanthrathiophens hatten folgenden Zweck. Wie Coulthard in seiner Dissertation gezeigt hat, verläuft vermutlich aus sterischen Gründen die Ringbildung bei der 2-Methyl-1-anthrachinonylthioylykolsäure so außerordentlich leicht, daß neben dem 2-Methylthiophen auch dessen Karbonsäure erhalten wird, welche die Karboxylgruppe im Thiophenring enthalten muß.



Ich versuchte nun, diese Karbonsäure aus dem chlorierten Thiophen darzustellen, wofür verschiedene

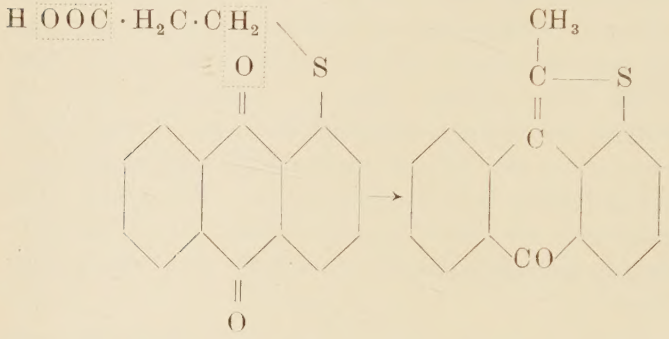
Wege sich darboten, die jedoch alle fehlschlugen. Hätte man aus dem Chlorthiophen mit Ammoniak das Amidothiophen erhalten, so hätte man durch Diazotieren und Ersatz der Diazogruppe durch Cyan zu dem Nitril jener Karbonsäure gelangen müssen. Bei der leichten Beweglichkeit des Chloratoms wäre ferner zu erwarten gewesen, daß man das gleiche Nitril durch Einwirkung von Cyankalium hätte erhalten können. Schließlich wäre die Synthese der Karbonsäure nach Grignard möglich gewesen, indem man auf das Anthrachinothienylmagnesiumchlorid Kohlensäure einwirken ließ. Wie gesagt mißlangen aber alle diese Versuche, sodaß ich für die Konstitution der Chloride keinen exakten Beweis erbringen konnte.

Im Anschluß an die Versuche über Anthrathiophen versuchte ich weiterhin, ob vom 1-Merkapto-Anthrachinon aus nicht auch ein Penthiophenringschluß möglich wäre. Ich ließ zu diesem Zweck anstatt Chloressigsäure β-Jodpropionsäure auf das 1-Merkaptid einwirken, wobei in glatt vorlaufender Reaktion die Anthrachinonyl-β-thiomilchsäure erhalten wurde. Als ich diese mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat in der Bombe erhitzte, erhielt ich in der Tat ein Produkt, dessen Analyse auf das gewünschte Anthrachinopenthiophen stimmte:



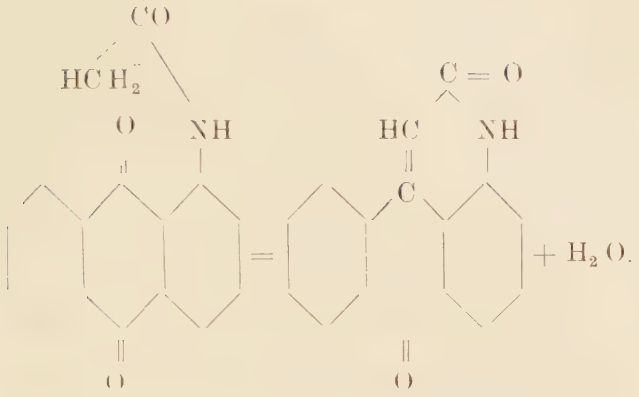
Eine andere Möglichkeit, die auch in Frage kommen kann, wäre die, daß nicht an der α-, sondern an

der β-CH_2-Gruppe zum Karboxyl Wasser und sodann Kohlensäure ausgetreten wäre, wobei ein Methylthiophen (Thiotolen) sich bilden müßte.

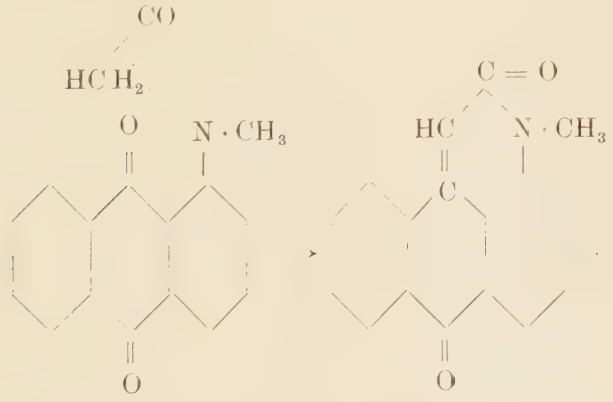


Gegen letztere Annahme spricht das Aussehen der Substanz, welche in dunkelgrünen Blättern kristallisiert, während das Anthrathiophen hellgelb gefärbt ist und das gleiche von einem höhern Homologe zu erwarten wäre. Auch der hohe Schmelzpunkt des neuen Produktes (über 350°) im Vergleich zum Anthrathiophen (179°) spricht für die erste Annahme. Weitere Versuche in dieser Richtung sollen von anderer Seite unternommen werden.

Die Annahme, daß das Chloratom des chlorierten Anthrathiophens sich im Thiophenring befindet, wird durch die Untersuchungen über Anthrapyridon, welche im zweiten Abschnitte des experimentellen Teiles behandelt werden, äußerst wahrscheinlich gemacht. Wie Tomaschewski in den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. zu Elberfeld gefunden hat, findet bei der Einwirkung von Alkalien auf das Acetylderivat des 1-Amino-Anthrachinons eine Ringbildung nach folgender Gleichung statt:



Der so erhaltene Stoff ist das einfachste Anthrapyridon. Wesentlich leichter verläuft diese Ringbildung, wenn man nicht von primären Aminen der α-Reihe, sondern von sekundären wie etwa von 1-Methylamino-Anthrachinon ausgeht, wobei N-substituierte Pyridone erhalten werden:



Läßt man auf dieses N-methylanthrapyridon Chlor einwirken, so erhält man wie bei den oben beschriebenen Thiophenen ein Monochlorderivat, in welchem das Chloratom die gleiche Beweglichkeit wie im Chlor-

thiophen besitzt. Hierdurch war es auch in diesem Falle sehr wahrscheinlich, daß das Chlor das Wasserstoffatom des Pyridonringes substituiert hatte. Es gelang nun hiefür einen exakten Konstitutionsbeweis zu erbringen. Läßt man nämlich auf das 1-Methylamino-Anthrachinon Chloressigsäureanhydrid einwirken, so erhält man das normale Chloracetylderivat. Behandelt man dieses mit alkoholischem Kali, so findet auch hier mit größter Leichtigkeit schon in der Kälte Ringbildung statt, und man erhält ein Py-Chlor-N-methylanthrapyridon, welches identisch ist mit dem durch Chlorierung des N-methylanthrapyridons erhaltenen Produkte. Dadurch ist der Beweis erbracht, daß das Chlor, wie anfangs nur vermutet, in den Pyridonring eintritt und fernerhin äußerst wahrscheinlich gemacht, daß auch bei der Chlorierung des Thiophens die Substitution im Thiophenringe sich vollzieht. Erhitzt man das Chlor-N-methylpyridon mit alkoholischem Kali, so erhält man die entsprechende Oxyverbindung, welche die Eigenschaft zeigt, auf metallischen Beizen zu ziehen, was auf die o-Stellung der OH-Gruppe zur CO-Gruppe des Pyridonrings zurückzuführen ist. In gleicher Weise verläuft die Chlorierung des 4-Brom-N-methylanthrapyridons, wobei ein Monochlorderivat erhalten wird, dessen Chloratom ebenfalls leicht beweglich ist. Weitere Derivate der von mir erhaltenen Chlorpyridone, wie Merkaptane, Merkaptanäther, Amine u. a. sind im hiesigen Laboratorium von den Herren Fränkel, Stern u. a. dargestellt worden.

II. Experimenteller Teil.

Erster Abschnitt.

Darstellung des 1-Anthrathiophens.

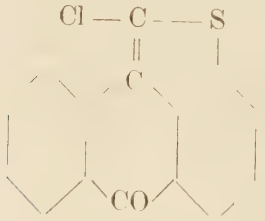
Tafel beschrieb die Darstellung des Anthrathiophens im Bombenrohr bei 145—150°. In quantitativer Ausbeute läßt sich dasselbe auch durch Erhitzen unter Druck in einem Kolben gewinnen, wobei sich die Reaktion genauer verfolgen läßt. Die Versuchsanordnung ist folgende:

Ein Rundkolben mit eingeschliffenem Liebigschen Kühler befindet sich in einem Ölbad; der Kühler wird durch einen Gummistopfen mit einem zweimal rechtwinkelig gebogenen Glasrohr verbunden, das in eine längere, zum Teil mit Quecksilber gefüllte Röhre bis fast zum Boden derselben eingetaucht wird. Die Dichtigkeit der Apparatur, durch die das Gelingen des Versuchs bedingt ist, wird dadurch noch vervollkommnet, daß man

Kolben mit Kühler, sowie Kühler mit der gebogenen Glasröhre durch Metalldrähte befestigt.

10 g reine, aus Nitrobenzol umkristallisierte Thioglykolsäure werden mit 130 ccm Essigsäureanhydrid unter einem Überdruck von 37—40 cm Quecksilber rückfließend erhitzt. Zur Vermeidung von Siedeverzug, durch den ein großer Teil des Quecksilbers herausgeschleudert werden kann, gebe man keine Glasperlen, sondern einige Stückchen von porösem Ton hinzu. Wenn nötig schüttle man den Kolbeninhalt von Zeit zu Zeit. Bei 150° (Thermometer im Ölbad) beginnt die Kohlensäureabspaltung. Die Temperatur wird nun bis 165—170° gesteigert: etwa 10 Minuten lang entwickeln sich aus dem Quecksilber so viele Gasblasen, daß man dieselben nicht mehr zählen kann. Dann läßt die Gasentwicklung nach und nach weiteren 20 Minuten ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt stellt eine klare braune Flüssigkeit dar, aus der sich das Thiophen in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 177° abscheidet.

Chloranthrathiophen.



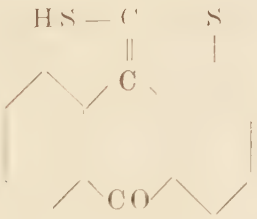
Das nach der oben beschriebenen Methode gewonnene Thiophen wurde in Eisessig gelöst und kurz aufgekocht. Während des Abkühlens wurde Chlorgas, das zuvor eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche passiert, eingeleitet. Nach kurzer Zeit scheiden sich lange seiden-glänzende gelbe Nadeln aus.

Die Reaktion vollzieht sich auch in der Kälte. Chlorthiophen zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie Bromthiophen. Es wurde aus Eisessig in Form derber hellgelber Nadeln kristallisiert erhalten, welche den scharfen Schmelzpunkt von 192° zeigen.

Chlorbestimmung nach Carius $C_{15}H_7OSCl = 270{,}59$

Angewandte Substanz:	0,2266 g
AgCl gefunden:	0,1181 g
Daraus berechnet:	12,90% Cl
Theorie:	13,12% Cl

Merkaptoanthrathiophen (Anthrathienylmerkaptan).

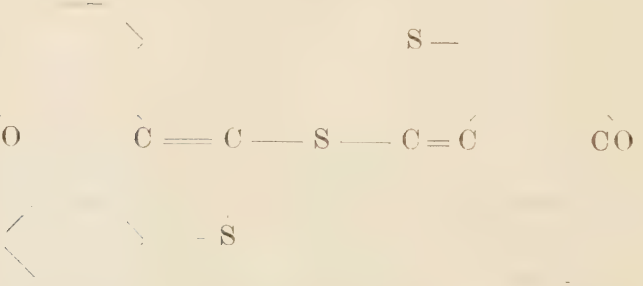


Chlor- wie Bromthiophen geben beim kurzen Aufkochen mit der berechneten Menge 10%igem alkoholischem Schwefelnatrium eine tiefrotgefärbte Lösung des entsprechenden Merkaptids. Durch Säuren wird das freie Merkaptan in tiefrotgefärbten Flocken ausgefällt. Wurde Bromthiophen mehrere Stunden mit alkoholischem Schwefelnatrium erhitzt, so blieb nach dem Erkalten ein kristallinischer Rückstand, der kein Halogen enthielt und aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 179° kristallisierte. Es war also durch Reduktion Thiophen zurückgebildet worden, eine Annahme, die weiterhin durch die Bestimmung des Mischschmelzpunktes unterstützt wurde.

Färbeversuch:

Die wie soeben beschrieben erhaltene rote Merkaptidlösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, wobei das Merkaptan in Form rötlicher Flocken ausfällt. Erhitzt man Wolle mit der Merkaptanpaste, so wird diese zunächst in rötlichen Tönen angefärbt, indem wie bei den wahren Anthrachinonmerkaptanen zunächst das Merkaptan selbst auf die Faser zieht. Erhitzt man jedoch längere Zeit oder verhängt man die rote Färbung an der Luft oder behandelt sie schließlich mit Wasserstoffsuperoxyd, so geht sie in gelb über. Da, wie sogleich beschrieben werden wird, das Disulfid des Merkaptans leicht in das Monosulfid übergeht, so ist in diesem Falle nicht sicher zu entscheiden, ob die gelbe Färbung der Wolle vom ersteren oder letzteren herrührt.

Anthrathienylsulfid.



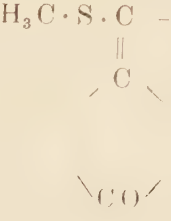
Das mit verdünnter Salzsäure ausgefällte rotviolett gefärbte Merkaptan wurde nach dem Filtrieren in wässriger Natronlauge gelöst. Der eine Teil wurde mit Ferricyankalium oxydiert, der andere Teil durch Durchsaugen von Luft. Das abgeschiedene Produkt war direkt kristallinisch, unlöslich in Eisessig, leicht löslich in Nitrolbenzol, woraus es erst nach Zusatz von Benzol oder Alkohol wieder ausfiel. Am besten kristallisiert man

es aus Pyridin um, wobei hellgelbe büschelförmig vereinigte Nädelchen erhalten werden, deren Schmelzpunkt oberhalb 320° liegt. Die Analysen ergaben, daß nicht das zu erwartende Disulfid, sondern das Monosulfid vorliegt. Ob dieses direkt bei der Oxydation oder erst durch das Erhitzen beim Umkristallisieren entstanden ist, wurde nicht entschieden.

(Molekulargewicht $C_{30}H_{14}S_3O_2 = 502{,}32$)

1.	Angewandte Substanz	0,1041 g
	$BaSO_4$ gefunden (nach Dennstedt)	0,1453 g
	Daraus berechnet	19,17% S
2.	Angewandte Substanz	0,1128 g
	$BaSO_4$ gefunden	0,1570 g
	Daraus berechnet	19,13% S
	Theorie für Monosulfid	19,15% S
	„ für Disulfid	24,00%

Methyläther des Anthrathienylmerkaptans.



Das im Überschuß von wässriger Natronlauge gelöste Merkaptid wurde in der Wärme mit Jodmethyl versetzt, wobei sich der Methyläther in Nadeln kristallinisch abschied. Der Methyläther ist in Alkohol löslich, leichter löslich in Eisessig. Er wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei er in langen gelben Nadeln erhalten wurde. Die alkoholischen Lösungen zeigen starke Fluoreszenz. Der Schmelzpunkt liegt bei 197,5°.

(Molekulargewicht $C_{16}H_{10}S_2O = 282{,}22$)

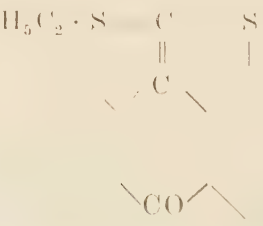
Die Bestimmung des S nach Dennstedt ergab:

Angewandte Substanz	0,1044 g
$BaSO_4$	0,1746 g
Daraus berechnet	22,97% S
Theorie	22,77% S

Die Bestimmung des C und H nach Dennstedt ergab:

Angewandte Substanz	0,1096 g
CO_2	0,2752 g
Daraus berechnet	68,17% C
Theorie	68,03% C
H_2O	0,0395 g
Daraus berechnet	4,01% H
Theorie	3,57% H

Äthyläther des Anthrathienylmerkaptans.



Die Darstellung ist der des Methyläthers ganz analog. Die alkalische Merkaptidlösung wurde mit einem Überschuß von Jodäthyl versetzt und auf dem Dampfbade bis zum Verschwinden des Jodalkylgeruchs erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der kristallinisch in Nadeln

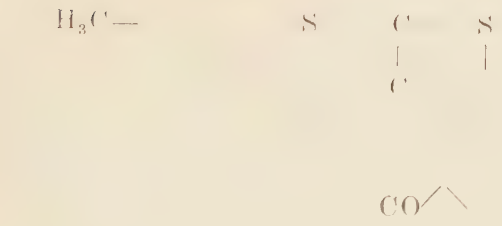
abgeschiedene Äther abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Die Farbe ist heller als die des Methyläthers, der Schmelzpunkt liegt bei 170°.

(Molekulargewicht $C_{17}H_{12}S_2O = 296{,}24$)

Die S-Bestimmung des Äthyläthers nach Dennstedt ergab:

Angewandte Substanz	0,1384 g
$BaSO_4$	0,2160 g
Daraus berechnet	21,44% S
Theorie	21,65% S

p-Thiotolyläther des Anthrathienylmerkaptans.



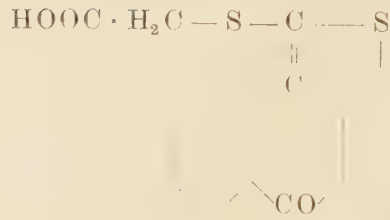
1 g pulverisiertes aus Eisessig umkristallisiertes Bromthiophen wurde am Rückflußkühler mit der berechneten Menge p-Thiokresol in alkoholisch-alkalischer Lösung erhitzt. Die Reaktion trat bereits nach ganz kurzem Aufkochen ein, indem sich gelbe Kristallnadeln mit einem Stich ins Grüne abschieden. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkristallisierten Produktes liegt bei 170,5°.

(Molekulargewicht $C_{22}H_{14}S_2O = 358{,}25$)

Die Bestimmung des Schwefels nach Dennstedt ergab:

Angewandte Substanz	0,1368 g
$BaSO_4$	0,1774 g
Daraus berechnet	17,82% S
Theorie	17,90% S

Anthrathienylthioglykolsäure.



0,7 g Bromthiophen wurde mit einer Lösung von $Na_2S + 9\,aq$ in Alkohol 5 Minuten rückfließend erhitzt. Die entstandene Merkaptidlösung wurde zu einer Mischung von 3 g in Alkohol gelöster Monochloressigsäure und 25 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge gegeben. Das ausgefallene Kaliumsalz wurde in Wasser gelöst und die Lösung nach dem Filtrieren mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch die freie Säure direkt kristallinisch in kleinen gelben Nadeln ausfiel. Aus Nitrobenzol wurde ein dunkler gefärbtes Produkt vom F.P. 278° ca. erhalten.

Die Schwefelbestimmung ($C_{17}H_{10}O_3S_2 = 326,22$) ergab:

Angewandte Substanz	0,1234 g
$BaSO_4$	0,1735 g
Daraus berechnet	19,52% S
Theorie	19,66% S

Anthrathienylthiosalicylsäure.

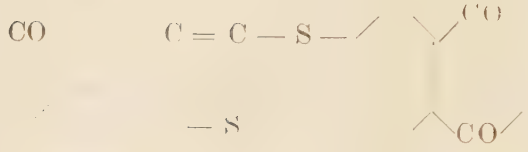
0,5 g pulverisiertes Bromthiophen und 0,25 g Thiosalicylsäure wurden mit der berechneten Menge KOH (2 Moleküle) in alkoholischer Lösung $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die Anthrathienylthiosalicylsäure fiel beim Ansäuren in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 290° aus.

(Molekulargewicht $C_{22}H_{12}S_2O_3 = 388{,}24$)

S-Bestimmung nach Dennstedt:

Angewandte Substanz	0,1015 g
$BaSO_4$	0,1199 g
Daraus berechnet	16,23% S
Theorie	16,52% S

Anthrathienyl-β-anthrachinonyl-Sulfid.

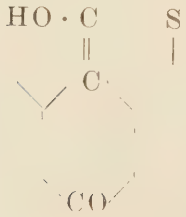


0,5 g Bromthiophen wurde mit 0,4 g β-Merkaptan unter Zusatz von 10 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge mit 50 ccm Alkohol rückfließend erhitzt, bis fast vollständige Lösung eintrat. Aus dem Filtrat kristallisierte ein hellgelbes Produkt aus, das in Alkohol unlöslich, in Eisessig schwer, in Pyridin leicht löslich war. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin werden feine gelbe Nädelchen vom F.P. 305,5° erhalten.

Die Schwefelbestimmung ($C_{29}H_{14}O_3S_2 = 474{,}25$) ergab:

Angewandte Substanz	0,1284 g
$BaSO_4$	0,1261 g
Daraus berechnet	13,49% S
Theorie	13,52% S

Oxyanthrathiophen.



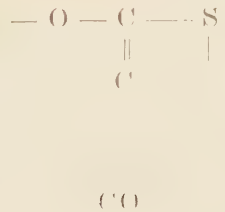
0,5 g Bromthiophen wurde mit 20 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge und 30 ccm 96%igem Alkohol bis zur vollständigen Lösung am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung zeigte starke rotgelbe Fluoreszenz. Sie wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wodurch das Oxythiophen als amorphe Masse ausgefällt wurde. Es ist in Alkohol leicht löslich mit stark grünroter Fluoreszenz und wurde aus mit Wasser verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es stellt dann ein rotgelbes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 274° dar.

(Molekulargewicht $C_{15}H_8O_2S = 252{,}13$)

Die Bestimmung des S nach Dennstedt ergab:

Angewandte Substanz	0,1080 g
$BaSO_4$ (Goochtiegel)	0,0961 g
Daraus berechnet	12,23% S
Theorie	12,72% S

Phenyläther des Oxyanthrathiophens.



0,5 g Bromthiophen wurde mit 0,17 g Phenol, 1,5 ccm 10% alkoholischer Kalilauge und 50 ccm 96%igem Alkohol am Rückflußkühler erhitzt. Nach mehrstündigem Kochen trat bis auf einen kleinen Rest Lösung ein. Beim Erkalten schied sich der Phenyläther direkt in gelben Nadeln ab. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts lag zwischen 159 und 160°. Der Äther

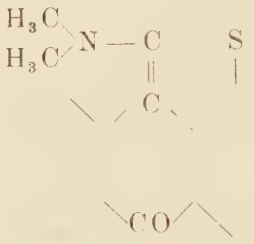
wurde aus mit Wasser verdünntem Alkohol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt unverändert blieb.

(Molekulargewicht $C_{21}H_{12}O_2S = 328{,}17$)

S-Bestimmung nach Dennstedt:

Angewandte Substanz	0,1446 g
$BaSO_4$	0,1058 g
Daraus berechnet	10,05% S
Theorie	9,77% S

Dimethylanthrathiophenin (Dimethylaminoanthrathiophen).



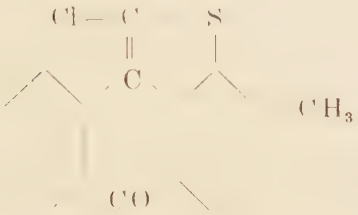
1,5 g Bromthiophen wurden mit 10 ccm 20%iger alkoholischer Dimethylaminlösung und 30 ccm Alkohol ungefähr $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich gelbe Nadeln abschieden. Das Dimethylanthrathiophenin wurde aus mit Wasser verdünntem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 115°.

(Molekulargewicht $C_{17}H_{13}NSO = 279{,}18$).

Die Bestimmung des N nach Dumas ergab:

Angewandte Substanz	0,1112 g
Abgelesenes Volumen N	5,0 ccm
Barometerstand	740,5 mm
Temperatur	17°
Daraus berechnet	5,05% N
Theorie	5,02% N

Chlor-2-methyl-anthrathiophen.



2-Methylanthrathiophen wurde in Eisessig gelöst und in der gleichen Weise wie bei dem nicht methylierten Thiophen Chlor eingeleitet. Es schieden sich gelbe Nadeln ab, die aus Eisessig umkristallisiert den F. P. 202° zeigten.

(Molekulargewicht $C_{16}H_9OSCl = 284{,}61$)

Die Chlorbestimmung nach Carius ergab:

Angewandte Substanz	0,1087 g
AgCl	0,0582 g
Daraus berechnet	13,22 % Cl
Theorie	12,46 % Cl

2-Methyl-anthrathienyl-merkaptan.

Durch kurzes Aufkochen des Chlormethylthiophens mit alkoholischem Schwefelnatrium erhält man eine in-

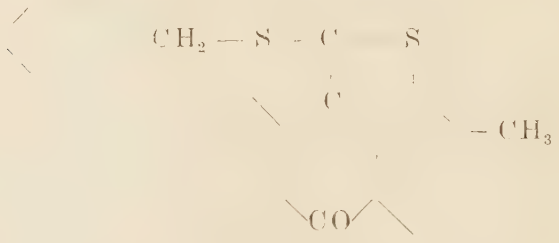
tensiv rot gefärbte Merkaptidlösung mit schwachem Gelbstich.

Wird mehrere Stunden durch die alkalische Lösung Luft gesaugt, so wird das Merkaptid zu einem gelben alkaliunlöslichen Produkt oxydiert, das sich in Nitrobenzol, Pyridin, Epichlorhydrin löst. Aus Pyridin kristallisieren gelbe und rote Nadeln, die nicht von einander getrennt werden konnten und in denen vielleicht ein Gemisch von Mono- und Disulfid vorliegt.

Angewandte Substanz	0,1122 g
$BaSO_4$	0,1739 g
Daraus berechnet	21,30 % S

Theorie für Monosulfid $C_{32}H_{18}S_3O_2 = 530{,}34 = 18{,}10\,\%$ S
Theorie für Disulfid $C_{32}H_{18}S_4O_2 = 562{,}41 = 22{,}81\,\%$ S.

Benzyläther des 2-Methylanthrathienylmerkaptans.



Die filtrierte Merkaptidlösung wurde in der Hitze mit Benzylchlorid versetzt, wobei der Äther direkt kristallinisch ausfiel. Er ist in Alkohol und Eisessig löslich. Aus letzterem umkristallisiert wurde er in Form von rhombischen Prismen mit scharf ausgeprägten Winkeln erhalten. Der Schmelzpunkt des braungefärbten Produktes liegt bei 219°.

(Molekulargewicht $C_{23}H_{16}S_2O = 372{,}27$)

Die Schwefelbestimmung nach Dennstedt ergab:

Angewandte Substanz	0,1557 g
$BaSO_4$	0.1935 g
Daraus berechnet	17,07 % S
Theorie	17.23 % S

Phenylthienylmonooxyphenylhydroanthracen.

a) 6 g mit $CaCl_2$ getrocknetes Jodbenzol wurden mit 0,6 g Magnesiumspänen und einem Jodkriställchen in absolut ätherischer Lösung nach Grignard in Reaktion gebracht. Die frisch dargestellte Lösung des Phenylmagnesiumjodids wurde mit 0,7 g Bromthiophen rückfließend erhitzt.

b) Aus 15,7 g Brombenzol, 2,4 g Mg, 50 ccm absolutem Äther und einer Spur Jod hergestelltes Phenylmagnesiumbromid wurde mit 1,4 g umkristallisiertem Chlorthiophen unter Anwendung eines langen Kühlers 3 Stunden erhitzt.

Es trat in beiden Fällen momentan intensive Grünfärbung auf. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und Salzsäure behandelt, der Äther auf dem Wasserbade abgedampft und der feste Rückstand aus mit H_2O versetztem Eisessig umkristallisiert. Der Stoff kristallisiert in braungelben Nadeln, die bei 247° schmelzen. Das durch Versuch b) erhaltene Rohprodukt zeigte einen

F. P. von 240°, der beim Umlösen aus Alkohol auf 246° stieg.

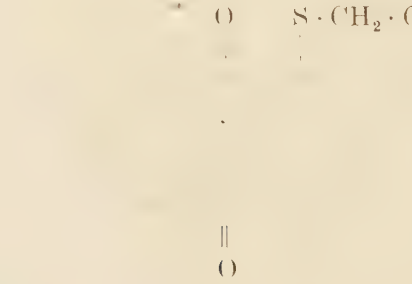
Wie eine Schwefelbestimmung ergab, liegt in dem Reaktionsprodukt nicht das gewünschte Phenylthiophen vor, sondern es hat sich außer dem Ersatz des Chlor- oder Bromatoms durch Phenyl noch eine zweite Grignardsche Reaktion vollzogen, indem die vom Anthrachinon noch vorhandene CO-Gruppe mit der Organomagnesiumverbindung unter Bildung eines tertiären Alkohols reagiert hat.

Die S-Bestimmung nach Dennstedt ergab für $C_{27}H_{13}OS = 390{,}2$,

Angewandte Substanz	0,1405	g
$BaSO_4$	0,0827	g
Daraus berechnet	8,09%	S
Theorie	8,2%	S,

während sich der S-Gehalt des Phenylthienylanthrachinons zu 10,27% berechnet.

Anthrachinonyl-β-thiomilchsäure.



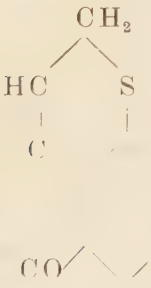
2 g aus Nitrobenzol umkristallisiertes α-Rhodananthrachinon wurden mit 30 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge und Alkohol 5 Minuten zum Sieden erhitzt und mit der doppelten Menge heißen Wassers und ohne zu filtrieren mit einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von 3 g

β-Jodpropionsäure versetzt. Nach ganz kurzer Zeit trat ein Farbenumschlag in dunkelbraun ein. Es wurde dann einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, darnach 3 ccm Jodalkyl hinzugefügt, um unverändertes Merkaptid als Thioäther zur Abscheidung zu bringen. Das goldgelbgefärbte Filtrat wurde in der Wärme mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wodurch die freie Säure in gelben Nadeln ausfiel. Das Rohprodukt schmilzt bei 215°, nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol stieg der F. P. auf 220°. Wird die Säure auf ca. 280° erhitzt, so geht sie unter Gasentwicklung (wahrscheinlich CO_2-Abspaltung) in eine grüne Schmelze über.

Die S-Bestimmung nach Dennstedt (Molekulargewicht $C_{17}H_{12}O_4S = 312{,}17$) ergab:

Angewandte Substanz	0,1675 g
$BaSO_4$	0,1224 g
Daraus berechnet	10,04 % S
Theorie	10,28 % S

Anthrapenthiophen.



Als ich Anthrachinonyl-β-thiomilchsäure mit Essigsäureanhydrid unter einem Überdruck von 40—45 ccm Hg auf 180° erhitzte, gewann ich die unveränderte Säure zurück. In der Bombe bekam ich ein zum Teil in Al-

kali unlösliches Produkt. Verbessert wurde die Ausbeute durch Zusatz von Kaliumacetat als Kondensationsmittel.

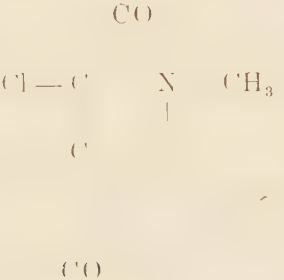
0,8 g aus Nitrobenzol umkristallisierte Säure wurden mit 10,5 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 0.3 g wasserfreiem geschmolzenem Kaliumacetat im geschlossenen Rohr 2—3 Stunden auf 140° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit Eisessig, Alkohol und Wasser ausgespült. In der Hitze wurde soviel siedendes Wasser hinzugegeben, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand. Der Rückstand wurde abgenutscht und zur Befreiung von unveränderter Substanz in der Hitze mit ca. 10%iger wäßriger NaOH behandelt, bis nichts mehr in Lösung ging. Das so erhaltene Produkt stellt eine grüne Masse dar, die getrocknet und aus Nitrobenzol umkristallisiert wurde. Das entstandene Penthiophen kristallisiert in dunkelgrünen rhomboedrischen Blättchen, die bei 350° noch nicht schmelzen. Im Gegensatz zu den Thiophenderivaten zeigt die Lösung keine Fluoreszenz.

Die S-Bestimmung ($C_{16}H_{10}OS = 250{,}15$) nach Dennstedt ergab:

Angewandte Substanz	0,1212 g
$BaSO_4$	0,1164 g
Daraus berechnet	13,19% S
Theorie	12,82% S

Zweiter Abschnitt.

Py-Chlor-N-methylanthrapyridon.

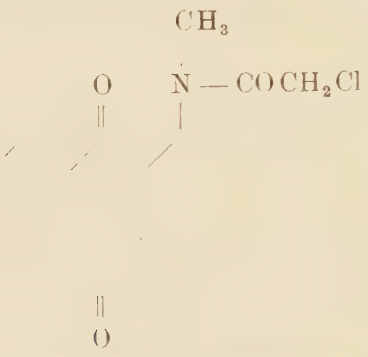


2 g reines N-Methylanthrapyridon wurden in Eisessig gelöst und bis zum Sieden erhitzt. Während sich die Flüssigkeit abkühlte, wurde Chlorgas eingeleitet, das einer Bombe entnommen wurde. Sehr bald schied sich das Chlorid in Nadeln ab und nach 10 Minuten erstarrte die Masse fast vollständig zu einem Kristallbrei. Das aus Eisessig umkristallisierte Produkt bildet gelbe Nadeln vom F.P. 249,5°.

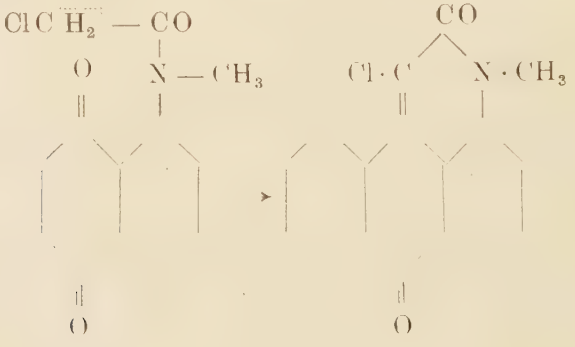
Py-Chlor-N-methylanthrapyridon reagiert bereits in der Kälte mit alkoholischem Schwefelnatrium unter Bildung einer intensiv rot gefärbten Merkaptidlösung. Beim kurzen Aufkochen geht die Umsetzung vollständig vor sich. Im Gegensatz zu den Anthrathienylmerkaptanen hat die Farbe einen Stich ins Blaue. Die Lösungen zeigen in großer Verdünnung grünrote Fluoreszenz. Beim Ansäuern in der Hitze fällt direkt kristallinisch

das freie Merkaptan aus, das durch Umkristallisieren in reinem Zustande zu erhalten ist. Beide Stoffe werden von Herrn Fränkel näher beschrieben werden.

Chloracetyl-N-methylamido-Anthrachinon.



1-Methylamido-Anthrachinon wurde mit einem Überschuß der theoretischen Menge Monochloressigsäureanhydrid auf freier Flamme kurze Zeit erwärmt, bis ein Farbenumschlag von rot in dunkelgelb eintrat. Zu der Schmelze wurde eiskaltes Wasser hinzugesetzt und das ausgefällte Produkt aus Methylalkohol umkristallisiert, wobei gelbe Blättchen vom F.P. 169,5° erhalten wurden. Versetzt man eine kalt gesättigte alkoholische Lösung des Chloracetylderivates mit einigen Tropfen alkoholischen Kalis, so findet nach folgender Gleichung

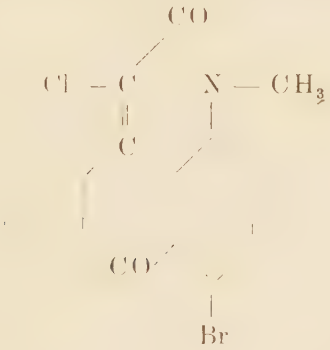


augenblicklich Ringschluß statt und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Kristallbrei des Chlorpyridons, welches sich mit dem vorher beschriebenen als identisch erwies.

Die Cl-Bestimmung nach Carius (Molekulargewicht $C_{17}H_{12}O_3NCl = 313{,}57$) ergab:

Angewandte Substanz	0,2802 g
AgCl	0,1213 g
Daraus berechnet	10,72% Cl
Theorie	11,31% Cl

Py-Chlor-4-brom-N-methylanthrapyridon.



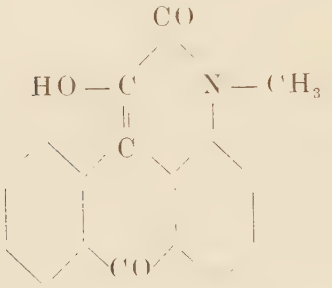
5 g 4-Brom-N-Methylanthrapyridon wurden in Eisessig gelöst, wonach in der Wärme Chlor in die Lösung eingeleitet wurde. Nach kurzer Zeit war ein deutlicher plötzlich auftretender Farbenumschlag von dunkelrot in goldgelb wahrzunehmen. Von diesem Moment an begann die Abscheidung von langen goldgelben Nadeln des chlorierten Produkts, deren Bildung sich in wenigen Minuten quantitativ vollzog. Der Stoff ist in Eisessig verhältnismäßig schwer löslich, er wurde daraus umkristallisiert, wobei gelbe Nadeln vom F.P. 300° erhalten werden.

Die Halogenbestimmung nach Carius ($C_{17}H_9O_2ClBrN = 374{,}46$) ergab:

Angewandte Substanz	0,1127	g
AgCl + AgBr	0,0984	g
Daraus berechnet	30,43%	Cl + Br
Theorie	30,81%	Cl + Br

Das gleiche Produkt wurde von Fränkel synthetisch aus dem Chloracetylderivat des 4-Brom-1-Methylaminoanthrachinons erhalten.

Oxy-N-methylanthrapyridon.



7 g Chlor-methylpyridon wurden mit 70 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge und 280 ccm 96%igem Alkohol rückfließend erhitzt; die Zeit des Erhitzens richtet sich nach der Verteilung des Chlorpyridons. Aus dem tief grünrot gefärbten, stark fluoreszierenden Reaktionsgemisch scheidet sich das verhältnismäßig schwer lösliche rot gefärbte Kaliumphenolat kristallinisch ab. Dasselbe wird in Alkohol gelöst und mit Essigsäure angesäuert. Das Oxymethylpyridon kristallisiert aus Eisessig in langen goldgelben Nadeln vom F.P. 255°.

Die N-Bestimmung des Oxymethylpyridons ($C_{16}H_{11}O_3N = 277{,}1$) ergab:

Angewandte Substanz	0,1548 g
Abgelesenes Volumen N	7,4 ccm
Temperatur	24°
Barometerstand	743,5 mm
Daraus berechnet	5,27% N
Theorie	5,06% N

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist das Oxypyridon ein kräftiger Beizenfarbstoff. Eine Ausfärbung auf einem „Scheurerstreifen“ in neutraler wässriger Lösung ergab die folgenden Nuancen:

Ce	braun
Th	gelb
Zr	„
Y	orange
Gl	gelb
Al	„
Co	fleischfarben
Ni	„
Ur	rotes Orange
Cr	grünstichiggelb
Cu	gelb
Zn	fleischfarben
Cd	„
Mn	schmutziggelb
Sb	—
Bi	schmutziggelb
Pb	orange
Sn	—
Ti	braun
Fe	violettschwarz.

Übersicht.

	F.P.
Chloranthrathiophen	192°
Anthrathienylsulfid	über 320°
Methyläther des Anthrathienylmerkaptans	197,5°
Äthyläther „ „	170°
p-Thiotolyläther	170,5°
Anthrathienylthioglykolsäure	278°
Anthrathienylthiosalicylsäure	290°
Anthrathienyl-β-anthrachinonyl-Sulfid	305,5°
Oxyanthrathiophen	274°
Phenyläther des Oxyanthrathiophens	160°
Dimethylanthrathiophenin	115°
Chlor-2-methyl-anthrathiophen	202°
Benzyläther des 2-Methylanthrathienylmerkaptans	219°
Phenylthienylmonooxyphenyl-hydroanthracen	247°
1-Anthrachinonyl-β-thiomilchsäure	220°
Anthrapenthiophen	über 350°
Py-Chlor-N-methylanthrapyridon	249,5°
Chloracetyl-N-methylamino-Anthrachinon	169,5°
Py-Chlor-4-brom-N-methylanthrapyridon	300°
Py-Oxy-N-methylanthrapyridon	255°

Vorliegende Arbeit wurde in der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Freiburg i. B. im W.-S. 1910/11 begonnen und im W.-S. 1911/12 beendet. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Gattermann, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen für die liebenswürdige Leitung bei der Anfertigung dieser Arbeit und für das rege Interesse, das er jederzeit meinen Studien entgegenbrachte. Schließlich sage ich der Direktion der Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld-Leverkusen meinen verbindlichsten Dank für die bereitwillige Überlassung der Ausgangsmaterialien.